ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AOUT 1923.

PRÉSIDENCE DE M. A. D'ARSONVAL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du Décret autorisant l'Académie à accepter le legs qui lui a été consenti par *S. A. S. le prince Albert Ier de Monaco,* d'une somme de un million de francs, dont le prix devra servir à la fondation d'un prix décerné tous les deux ans.

Il est donné lecture de ce Décret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observations sur la fluorescence.* Note de M. **Jean Perrin**.

On sait que les solutions fluorescentes ne le sont pas forcément davantage quand elles sont plus concentrées. En fait, si la concentration augmente sans cesse à partir de zéro, la fluorescence augmente d'abord, mais de moins en moins vite, passe par un maximum pour une *concentration optimum*, puis décroît souvent jusqu'à s'annuler ([1]). C'est ainsi que, dans le même rayonnement excitateur, une solution au dix-millième de « bleu fluorescent » manifestera une brillante fluorescence rouge, alors qu'une solution au vingtième restera obscure.

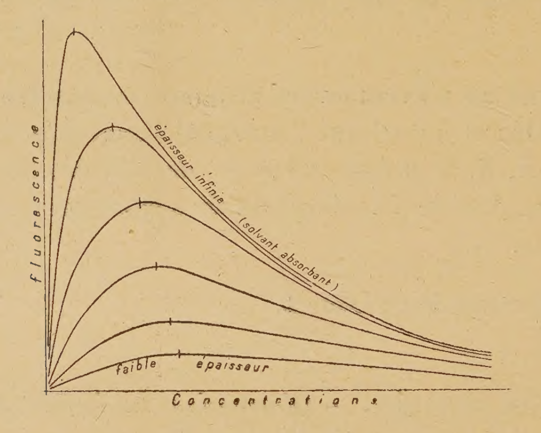
I. Un examen plus attentif montre que la concentration optimum dépend de l'épaisseur offerte aux rayons excitateurs ([2]). Supposons la

---

([1]) Ce phénomène, découvert par Stokes, se retrouve pour les phosphorescences excitées par les rayons cathodiques (Lecoq de Boisbaudran, G. Urbain).

([2]) J. Perrin, *Fluorescence* (*Ann. de Phys.*, 1918).

solution dans une cuve à faces parallèles éclairée normalement à ces faces; si elle n'absorbe pas toute la lumière excitatrice, les dernières couches traversées étant encore lumineuses, la quantité de lumière émise changera si l'épaisseur change, et l'on conçoit que la concentration qui donne l'émission maximum puisse changer. Cette concentration optimum change en effet, augmentant quand l'épaisseur diminue, et paraît tendre vers une limite (7 à 8 centièmes pour l'uranine) quand cette épaisseur (devenue inférieure au micron) tend vers zéro. (En même temps, la valeur de l'émission maximum décroît, et tend vers zéro.) Si au contraire l'épaisseur grandit, la concentration optimum diminue (quelques dix-millièmes pour l'uranine, quand l'épaisseur est de l'ordre du centimètre). Elle pourrait



s'abaisser au-dessous de toute valeur fixée, pourvu que l'épaisseur fût assez grande, si le solvant était parfaitement transparent. Mais elle aura une valeur minimum définie dans le cas d'un solvant qui absorbe la radiation excitatrice ([1]) ou la lumière émise. Propriétés qu'exprime le schéma ci-dessus : à chaque épaisseur correspond une *courbe de fluorescence*, et cette courbe s'affaisse à mesure que l'épaisseur décroît.

II. On pourrait supposer que la faible luminosité des solutions concentrées tient à ce qu'elles absorbent beaucoup de lumière : nous allons discuter l'influence de ce pouvoir absorbant et caractériser la fluorescence spécifique d'une solution par un coefficient mesurable où ne figure ni l'épaisseur ni le pouvoir absorbant de la solution.

Il suffit pour cela d'introduire ce que j'ai appelé le *pouvoir fluorescent* de la solution : considérons dans cette solution un volume assez petit (et assez

---

([1]) Ce qui est évidemment le cas de l'excitation par les rayons cathodiques.

ramassé) pour que l'intensité $\mathfrak{I}$ du rayonnement excitateur supposé parallèle y soit pratiquement uniforme. La lumière qu'émet la masse *dm* dissoute dans ce volume est proportionnelle à *dm*, et d'autre part (Knoblauch) proportionnelle à $\mathfrak{I}$; elle a donc la forme

$$\mathfrak{I}\,\Phi\,dm$$

et le coefficient Φ, ou de façon plus précisée $\Phi(c)$ mesure, dans le solvant donné, le pouvoir fluorescent ou, si l'on préfère, la *fluorescence spécifique*, de la substance dissoute de concentration c. On voit que c'est la lumière émise par l'unité de masse excitée par une lumière ayant l'unité d'intensité.

Mais cette lumière excitatrice peut varier en nature : le premier ultraviolet comme le bleu font luire en vert l'uranine et peut-être de façon inégalement changée par un changement de concentration. Alors il faudra définir un pouvoir fluorescent $\Phi(c, \lambda)$ pour chaque lumière excitatrice « monochromatique » $(\lambda, \lambda + \delta\lambda)$, la lumière émise par *dm* étant alors

$$\mathfrak{I}\,\delta\lambda\,\Phi(c, \lambda)\,dm.$$

Enfin le spectre de la lumière émise étant en général complexe, on pourra de même avoir à définir un pouvoir fluorescent $\Phi(c, \lambda, \lambda')$ en considérant une certaine couleur λ' dans le spectre de cette lumière. Par exemple on pourra, comme j'ai eu à le faire, comparer à diverses concentrations les pouvoirs fluorescents, dans le rouge, d'une substance excitée par de la lumière orangée.

III. La fluorescence spécifique peut se calculer d'après l'éclat des solutions, en tenant compte de leur pouvoir absorbant.

Pour cela, supposons de nouveau la solution dans une cuve à faces parallèles, où pénètre normalement une lumière monochromatique excitatrice d'intensité $\mathfrak{I}$.

A la distance h de la face d'entrée, l'intensité est $\mathfrak{I}e^{-ah}$, a étant le coefficient d'absorption de cette lumière. Le feuillet $(h, h + dh)$ émet, pour une certaine autre lumière monochromatique choisie dans le spectre de fluorescence, une quantité de lumière qui, par définition de Φ, est à un facteur près $e^{-ah}\Phi c\,dh$, et la fraction de cette lumière qui sortira par la face d'entrée de la cuve sera, à un facteur près (b étant son coefficient d'absorption),

$$e^{-ah}\Phi c\,dh\,e^{-bh} = \Phi\,e^{-(a+b)h}c\,dh.$$

La somme des quantités de lumière ainsi envoyées vers l'observateur par

une cuve d'épaisseur H sera donc, à un facteur près,

$$\Phi \frac{c}{a+b}\left[1 - e^{-(a+b)\mathrm{H}}\right],$$

qui, pour une cuve d'épaisseur « infinie » (c'est-à-dire telle qu'un accroissement d'épaisseur n'augmente pas la lumière émise), se réduit à

$$\Phi \frac{c}{a+b}.$$

Si le solvant est transparent pour la lumière excitatrice et émise, et si la loi de Beer est exacte, c'est-à-dire si les coefficients a et b sont séparément proportionnels à la concentration, le terme $\frac{c}{a+b}$ est constant. La lumière reçue par un observateur placé en avant de la solution, pour une épaisseur infinie, ou plus simplement *l'éclat* de cette solution, mesure donc alors, à un facteur près, le pouvoir fluorescent : *éclat et pouvoir fluorescent sont proportionnels*.

Or nous venons de voir qu'en un solvant transparent cet éclat diminue sans cesse quand la concentration grandit : *le pouvoir fluorescent décroît donc à mesure que la concentration croît* (¹).

IV. Mais ce raisonnement admet la loi de Beer. Certaines observations m'ayant donné des doutes à cet égard, j'ai cru devoir mesurer, pour diverses concentrations, les coefficients d'absorption a et b, ainsi que les rapports des éclats relatifs à ces concentrations. Trois séries correspondantes de déterminations photométriques ont été faites, en collaboration avec Mlle Choucroun, selon des dispositifs qui seront décrits ailleurs. Nous avons principalement opéré sur le « bleu fluorescent » dissous dans la glycérine, pour la longueur d'onde $0^{\mu},625$ (excitante) et pour la longueur d'onde $0^{\mu},65$ (émise).

Comme résultat général, les écarts avec la loi de Beer sont tout à fait insuffisants pour expliquer la décroissance de l'éclat quand la concentration grandit, et la proposition énoncée doit être maintenue.

Par exemple, l'éclat d'une solution de bleu fluorescent au deux-millième est 130 fois plus grand que celui d'une solution au centième. Or la loi de Beer est, dans cet intervalle, exacte à quelques centièmes près, tant pour

(¹) *Annales de Physique*, 1918. Réciproquement, le pouvoir fluorescent augmente quand la dilution grandit et tend alors vers une limite, pratiquement atteinte pour des dilutions réalisables.

la lumière excitatrice (coefficient a) que pour la lumière émise (coefficient b, au reste négligeable vis-à-vis de a).

Le pouvoir fluorescent de la solution au deux-millième est donc largement plus de 100 fois plus grand que celui de la solution au centième : on voit combien le pouvoir fluorescent diminue vite au-dessus de certaines concentrations.

V. Je croyais pouvoir exprimer cette propriété en disant que le pouvoir fluorescent d'un corps diminue quand la distance moyenne de ses molécules diminue. Mais d'autres observations montrent que cette distance moyenne n'est pas le paramètre intéressant.

C'est d'abord le fait connu, sur lequel M. Levaillant a attiré mon attention, que certains cristaux, évidemment plus concentrés que leurs solutions, sont cependant beaucoup plus fluorescents que les plus concentrées de ces solutions. Tels sont l'anthracène, le phénanthrène, le naphtionate de sodium.

Fallait-il supposer que, au-dessus d'une certaine concentration, le pouvoir fluorescent, d'abord diminué ou même annulé, recommence à croître?

Pour le voir nous avons d'abord, Mlle Choucroun et moi, observé l'anthracène liquide, qui forme la limite vers laquelle tendraient des solutions de plus en plus concentrées en anthracène, et qui est à peine moins dense que le cristal : or cet anthracène liquide n'est pas fluorescent.

De même, et plus facilement (fusion à 99°), j'ai maintenu en équilibre de contact des cristaux de phénanthrène et du phénanthrène liquide (forcément *à la même température*), éclairés, dans une salle obscure pour l'œil, par de l'ultraviolet filtré au travers d'un verre Wood : Les cristaux étaient alors très lumineux (fluorescence indigo) et le liquide était presque obscur.

Fallait-il alors supposer que la structure cristalline (parallélisme et distribution périodique des molécules) favorise la fluorescence? On bien ce qui importe est-il que le corps est *solide*, et non pas qu'il est cristallisé?

Il suffisait, pour trancher la question, d'amener à l'état vitreux un corps fluorescent dans l'état cristallin, mais obscur dans l'état de liquide pur ou de solution concentrée, et de voir si la fluorescence apparaîtrait.

J'y suis arrivé par surfusion du phénanthrène, en pulvérisant du phénanthrène liquide avec un « vaporisateur » à vernis, de manière à projeter de minuscules gouttelettes sur une tôle noircie. J'observais ces gouttelettes avec un objectif grossissant 15 fois, soit en éclairage ordinaire, soit sous la lumière ultraviolette. La plupart étaient cristallisées, avec l'aspect de porcelaine. Mais d'autres avaient l'aspect de billes de verre transparent et sans

défaut, et se révélaient solides sous l'aiguille à dissection : or elles étaient aussi fluorescentes que les cristaux.

Dans le même ordre d'idées, et comme l'esculine en poudre est fluorescente, alors que ses solutions concentrées ne le sont pas, j'ai immergé dans l'air liquide des solutions alcalines concentrées (10 et 20 pour 100) d'esculine dans la glycérine. Ces solutions, qui dans l'état liquide restent obscures sous l'ultraviolet, deviennent alors des verres transparents. Or ces verres prennent une fluorescence brillante sous l'éclairage ultraviolet ([1]).

Enfin, bien que le fluorescéinate de sodium solide ne soit pas fluorescent, j'ai constaté que la solution glycérique à 35 pour 100, complètement obscure à l'état liquide, donne dans l'air liquide un verre fluorescent. La fluorescence est plus forte encore pour la solution à 10 pour 100 (qui est très peu fluorescente dans l'état liquide) ([2]).

On se rappellera, d'autre part, que le verre d'urane est fluorescent, comme les cristaux de nitrate d'urane. Et j'ai constaté qu'à la température de la fusion aqueuse, le liquide de fusion qui provient de ces cristaux est presque obscur, alors que les cristaux restent très brillants.

Bref, pour une même distance moléculaire moyenne, des molécules qui s'empêchent réciproquement de luire dans l'état liquide peuvent reprendre leur pouvoir fluorescent dans l'état *solide*, que ce solide soit vitreux ou cristallisé.

Or la seule différence paraît être que dans l'état solide les molécules sont fixes ou à peu près fixes ([3]), tandis que dans l'état liquide elles se déplacent

---

([1]) Mais la teinte de la fluorescence, indigo pour l'esculine, vire au bleu turquoise pour les verres à l'esculine (les bandes du spectre d'émission paraissant changer d'importance relative). Un autre changement de teinte est à noter pour l'anthracène cristallisé « ordinaire » qui luit en vert à la température ordinaire, alors que dans l'air liquide il prend la fluorescence indigo que prend l'anthracène pur à toute température.

Ajoutons que les verres fluorescents obtenus dans l'air liquide manifestent, quand leur illumination cesse, de faibles phosphorescences durables déjà signalées par Kowalsky et de couleurs bien différentes de celles de leurs fluorescences (jaune au lieu de bleu pour l'esculine et le phénanthrène, verte au lieu de rouge pour le bleu fluorescent, etc.).

([2]) Pour la solution très diluée, et comme je l'avais jadis constaté, la fluorescence est, comme on peut s'y attendre, la même à l'état de verre ou à l'état de liquide.

([3]) Les cristaux qu'un abaissement de température *durcit* notablement paraissent devenir plus fluorescents de ce fait : l'anthracène et le phénanthrène cristallisé deviennent plus fluorescents dans l'air liquide, au lieu que le naphtionate de sodium, déjà très dur à la température ordinaire, ne paraît pas changer.

activement, en sorte que, même en un temps très court (probablement inférieur au milliardième de seconde), toute molécule approche plus d'une molécule semblable qu'elle ne peut faire dans l'état solide ([1]).

J'espère expliquer bientôt comment ces apparences s'accordent avec une théorie radiochimique de la fluorescence ([2]).

CORRESPONDANCE.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur certaines catégories de nombres transcendants.* Note ([3]) de M. **D. Mordouhay-Boltovskoy**, transmise par M. Hadamard.

Les résultats de ma Communication : *Sur le logarithme d'un nombre algébrique* admettent plusieurs généralisations. Indiquons les plus simples.

1. Premièrement, au lieu de l'équation

$$c_0 + c_1 e^{\xi} + c_2 e^{2\xi} + \ldots + c_n e^{n\xi} = 0, \tag{1}$$

on pourrait prendre

$$c_0 + c(n_1)\, e^{n_1\xi} - c(n_2)\, e^{n_2\xi} + \ldots + c(n_s)\, e^{n_s\xi} = 0, \tag{2}$$

c_0 étant entier et $c(n_s)$ étant une fonction entière à coefficients entiers de n_j, racine d'une équation algébrique

$$d_0 + d_1 n + d_2 n^2 + \ldots + d_s n^s = 0. \tag{3}$$

Pour point de départ, on devrait alors prendre l'identité suivante :

$$(4)\quad \begin{cases} \left[c_0 + \sum_{k=1}^{k=s} c(n_k)\, e^{n_k\lambda}\right] F(0) = \sum_{k=0}^{k=s} c(n_k)\, F(n_k\lambda) + \sum_{h=1}^{k=s} c(n_k)\, e^{n_k\lambda} \int_0^{n_k\lambda} e^{-x} f(x)\, dx \\ \qquad [n_0 = 0,\ c(0) = c_0], \end{cases}$$

([1]) Au surplus, la valeur du rapprochement « protecteur » dépendra de la substance (et du solvant) ; c'est ainsi que même à l'état solide, certains corps ne sont plus fluorescents au dessus de certaines concentrations (phosphorescences cathodiques). Il faut admettre que la distance de protection est, pour ces corps, devenue supérieure à l'écartement moyen des molécules.

([2]) *Ann. de Phys.*, 1918, et *Note sur travaux scientifiques*, 1923, p. 73.

([3]) Séance du 6 août 1923.

où l'intégrale est prise le long de la droite $O - n_k\lambda$.

$$f(x) = \frac{1}{p-1!} x^{p-1}(x-n_1\lambda)^p(x-n_2\lambda)^p \dots (x-n_s\lambda)^p,$$

$$F(x) = f(x) + f'(x) + \dots + f^{(\nu)}(x) \qquad (\nu = sp + p - 1);$$

$\sum_{k=0}^{k=s} c(n_k) F(n_k\lambda)$, polynome en λ dont les coefficients sont fonctions symétriques des n_j, se réduit pour $\lambda = \frac{\alpha}{\beta}$ (fract. rat.) à $\frac{\Omega}{\beta^\mu d_s^{sp}}$, où Ω est un entier différent de zéro pour un choix convenable de p [p premier et plus grand que $|d_s|$, $|c_j|$ et β, parce qu'alors tous les termes de Ω, hormis $\beta^\mu d_s^{sp} c_0 F(0)$, seraient divisibles par p].

La démonstration se développe de la même manière que dans la Communication mentionnée. On a à démontrer, pour p assez grand, l'inégalité

$$|R_n| = \left| \sum_{k=0}^{k=s} c(n_k) e^{n_k\lambda} \int_0^{n_k\lambda} e^{-x} f(x)\, dx \right| < \frac{1}{\beta^{\nu+1}}.$$

En prenant

$$\sigma = \sum_{k=1}^{k=n} |c_k|, \qquad q = p - 1,$$

n dépendant seulement des n_k, on a à résoudre l'inégalité

$$(5) \qquad \frac{\sigma}{q!} e^{n\lambda} n^{\nu+1} < \frac{1}{\beta^{\nu+1}}.$$

Comme cas très particulier on peut prendre un nombre défini par

$$f(x) = 0,$$

où $y = f(x)$ est une intégrale particulière de l'équation linéaire

$$a_s y^{(s)} + a_{s-1} y^{(s-1)} + \dots + a_1 y' = 0$$

(avec équation caractéristique sans racines multiples) et les conditions initiales étant pour $x = 0$, $y = l_0$, $y' = l'$, ..., $y^{(s-1)} = l_s - 1$, les l_j étant des nombres rationnels.

A cette classe on peut rapporter arc sin a, a étant algébrique.

La condition suffisante pour qu'un nombre ne s'exprime pas par arc sin a sera la même que pour log a (voir ma Note précédente).

2. La généralisation ultérieure consiste dans le remplacement de l'équation (2) par la suivante, encore plus générale,

$$(6) \qquad c_0 + c_1(\alpha_1) e^{\theta(\alpha_1)\xi} = c_2(\alpha_2) e^{\theta(\alpha_2)\xi} + \dots + c(\alpha_l) e^{\theta(\alpha_l)\xi} = 0,$$

les $\theta(\alpha_j)$ étant des fonctions variables à coefficients entiers de quantités α_j définies par autant d'équations algébriques.

Comme exemple d'un nombre transcendant de ce genre, on peut prendre $b \log a$, b et a étant des nombres algébriques.

3. De la marche de la démonstration, il s'ensuit que

$$\left| \sum_{j=0}^{j=s} c_j e^{n_j \lambda} \right| > \frac{1}{\beta^{\nu}!}, \qquad \lambda = \frac{\alpha}{\beta},$$

les n_j étant des nombres rationnels et les c_j des nombres rationnels quelconques, ou les n_j des nombres algébriques et $c_j = c(n_j)$ une fonction entière de n_j à coefficients rationnels.

En utilisant cette remarque on peut indiquer des conditions suffisantes pour que le nombre ne s'exprime pas par $\log(\log a)$, $\log[\log(\log a)]$ ... ou par des transcendantes de formes encore plus compliquées.

Ainsi on peut affirmer que ξ *ne s'exprime pas par* $\log(\log a)$, *a étant algébrique, si pour une fonction rationnelle* $\frac{\alpha}{\beta}$ *à dénominateur* β *assez grand* $\left|\frac{\alpha}{\beta} - \xi\right|$ *est moindre que* $\frac{1}{\beta^{\tau}!!}$, *où* τ *est un nombre fini.*

Pour $\log[\log(\log a)]$ il faut remplacer $\beta^{\tau}!!$ par $\beta^{\tau}!!!$, etc. L'identité fondamentale est

$$\sum_{k=0}^{k=s} c_j e^{n_j e^{\lambda}} F(0) = \sum_{k=0}^{k=s} c_k F(n_k e^{\lambda}) + R_n,$$

$$R_n = \sum_{k=1}^{k=s} c_k e^{n_k e^{\lambda}} \int_0^{n_k e^{\lambda}} e^{-x} f(x)\, dx,$$

$$f(x) = \frac{1}{p-1!} x^{p-1} \prod_{k=1}^{k=s} (x - n_k e^{\lambda});$$

$\sum_{k=0}^{k=s} c_k F(n_k e^{\lambda})$ ne peut être nul qu'identiquement en e^{λ} parce qu'autrement e^{λ} serait définie par une équation algébrique.

En remplaçant e^{λ} par o on obtient

$$c_0 F(0),$$

et il est facile de se convaincre comme dans les cas précédents que pour p assez grand ce nombre est différent de zéro. Puis on voit que pour p assez grand

$$|R_n| < \frac{1}{\beta^{\nu+\omega}!} \qquad (\omega > 0).$$

Dans ce but il faut chercher $q = \varphi\varepsilon$, $\varepsilon = \beta^{\nu+\omega}!$ tel que

$$\frac{\sqrt{2\pi}}{\mathrm{D}}\left(\frac{\varphi}{n^{s+1}e^{\lambda+1}}\right)^{\varphi\varepsilon+1}\frac{e}{e^{en^{\lambda}}\varepsilon} > 1,$$

n dépendant seulement des n_k, ou

$$\left(\frac{\varphi}{a}\right)^{\varphi\varepsilon+1} > b, \qquad a = n^{s+1}e^{\lambda+1}, \qquad b = \frac{\mathrm{D}}{\sqrt{2\pi}}\,e\,e^{(n)e^{\lambda}}\varepsilon.$$

On peut assurément prendre $\varphi = ab$,

$$q = g\,\alpha^{\nu+\omega}!.$$

Dans l'inégalité

$$\left|\frac{\alpha}{\beta} - \varepsilon\right| > \frac{1}{\beta^{\nu+\omega}!\,\mathrm{MF}(0)} > \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{B}}$$

on a

$$\mathrm{F}(0) < \mathrm{Q}^{p}(\nu+1)!\,n^{\nu+1}e^{(\nu+1)\lambda},$$

et l'on peut poser

$$\mathrm{A} = 1, \qquad \mathrm{B} = \mathrm{T}^{p}(\nu+1)!\,\alpha^{\nu+\omega}!\,n^{\nu+1}e^{(\nu+1)\lambda}.$$

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la station astronomique du Pic du Midi.* Note (1) de M. **Jules Baillaud**, présentée par M. B. Baillaud.

A l'occasion du cinquantenaire de l'Observatoire du Pic du Midi, on vient d'inaugurer au Musée pyrénéen de Lourdes une exposition résumant l'histoire de cet Observatoire. Les travaux astronomiques qui y sont rappelés ne sont pas aussi nombreux qu'il serait désirable. Ayant fait au sommet des séjours fréquents, qu'il me soit permis, ici, à la suite de Thollon, de Henry, de Trépied, de Ch. André, de H. Bourget, de P. Lowell, de M. de la Baume-Pluvinel, de M. B. Baillaud, de dire que cette station est certainement une de celles où les astronomes français peuvent actuellement trouver le ciel le plus pur et les images les meilleures. L'avantage de la haute altitude (2870^{m}) ne s'y achète pas au prix de fatigues épuisantes; la vie journalière y est assurée avec un confort que le dévouement du personnel de l'Observatoire sait rendre plus que suffisant même dans les périodes de travail intense; l'équatorial double, dioptrique et catoptrique de 6^{m} de longueur focale et de 50^{cm} d'ouverture n'est guère inférieur aux instruments les plus puissants des autres observatoires français. La situation au sommet d'un Pic ne paraît pas nuire à la qualité des

(1) Séance du 6 août 1923.

images, contrairement à l'opinion répandue chez les astronomes, à la suite d'un séjour malchanceux d'Ed. Pickering au mont Withney. Vues dans une lunette de 6^m de long, les images sont presque toujours calmes et souvent extraordinairement calmes. Les superbes photographies de Mars que MM. de la Baume-Pluvinel et Baldet y ont obtenues avec le réflecteur de 6^m montrent la valeur du travail qu'on peut y accomplir. Le gain principal par rapport à une station de la plaine est moins dans la transparence du ciel au zénith que dans l'uniformité du ciel sur toute la voûte; les étoiles peuvent être observées presque jusqu'à l'horizon.

La seule critique fondée, c'est que les belles nuits ne sont pas aussi nombreuses que ne le désirent les astronomes en mission. Les statistiques que j'ai faites dans mon dernier séjour montrent cependant que, sauf au printemps, il y en a en moyenne une quinzaine par mois où la nébulosité est inférieure à deux sur dix; une dizaine si l'on fait abstraction des nuits où le givre risque de se déposer sur les instruments, et de celles où le vent est trop violent pour être soutenable. Un séjour de trois mois peut être très fructueux. Il faudrait seulement que par une organisation judicieuse des moyens d'accès le transport des instruments soit possible dès le mois de mai, pour que l'on puisse observer en juin les étoiles ayant une ascension droite de 8 heures. Les observations peuvent se poursuivre sans difficultés réelles jusqu'à la fin d'octobre où ces mêmes étoiles se voient au lever du jour; une organisation facile les rendrait souvent possibles jusqu'à la fin de décembre et de janvier. Les derniers mois de l'hiver et ceux du printemps paraissent être les seuls où il faille renoncer à utiliser la station pour des études astronomiques. Il faudrait aussi qu'une distribution électrique définitive remplace l'installation un peu trop rudimentaire que j'avais pu faire en 1912 grâce à une subvention de l'Académie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfure de zinc phosphorescent.* Note (¹) de M. **A.-A. Guntz**, transmise par M. A. Haller.

Dans une précédente Note (²) j'ai pu montrer, grâce au dimorphisme du sulfure de zinc, le rôle que paraît jouer dans la phosphorescence la forme cristalline. Les deux formes cristallines du sulfure de zinc, sphalérite et wurtzite, n'ont pas, en effet, la même phosphorescence tout en ayant la même composition chimique.

(¹) Séance du 6 août 1923.

(²) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1356.

Il était intéressant de rechercher quelle serait la modification qu'entraînerait un changement progressif dans la composition chimique du système, sans en modifier la constitution cristalline.

L'isomorphisme du sulfure de zinc et de cadmium permet de préparer une série de solutions solides de sulfure de zinc et de cadmium, et de réaliser ainsi une variation progressive du milieu. Ces solutions sont aptes à servir de diluant pour le phosphorogène qui donne habituellement les meilleurs résultats avec le sulfure de zinc, en l'espèce le cuivre.

La préparation du sulfure de zinc phosphorescent n'est modifiée en aucune façon; tout se borne à remplacer une partie du zinc par du cadmium.

Le sulfure de cadmium n'est pas dimorphe, il en résulte que la solution solide, mélange des deux sulfures, cristallise dans le système commun aux deux composés; les cristaux dérivent donc de la wurtzite.

Aussi la suppression de ce dimorphisme, qui se produit déjà pour des doses faibles (environ 2 pour 100 de cadmium), facilite l'obtention de composés à phosphorescence durable, car la variété blonde, dont la phosphorescence est moins persistante, ne se forme plus.

Ce premier résultat est cependant moins inportant que le changement de coloration qui se produit lorsque la dose de cadmium augmente. Pour des teneurs progressivement croissantes de sulfure de cadmium, la couleur de luminescence passe du vert au rouge carmin.

La wurtzite a une phosphorescence vert bleu, ce qui veut dire que le maximum de la bande d'émission est situé dans le vert bleu; au fur et à mesure de la substitution du sulfure de cadmium au sulfure de zinc dans le mélange, on assiste au déplacement progressif de ce maximum vers les grandes longueurs d'onde. On obtient ainsi des produits doués de phosphorescence rouge et probablement même infrarouge pour les teneurs élevées.

Jusqu'à présent on ne pouvait préparer le sulfure de zinc à phosphorescence orangée que par addition de petites quantités de manganèse, et ce changement de teinte n'était acquis qu'au prix d'une forte diminution d'éclat et de persistance.

Les sulfure de zinc et de cadmiun conservent au contraire le bel éclat de la wurtzite.

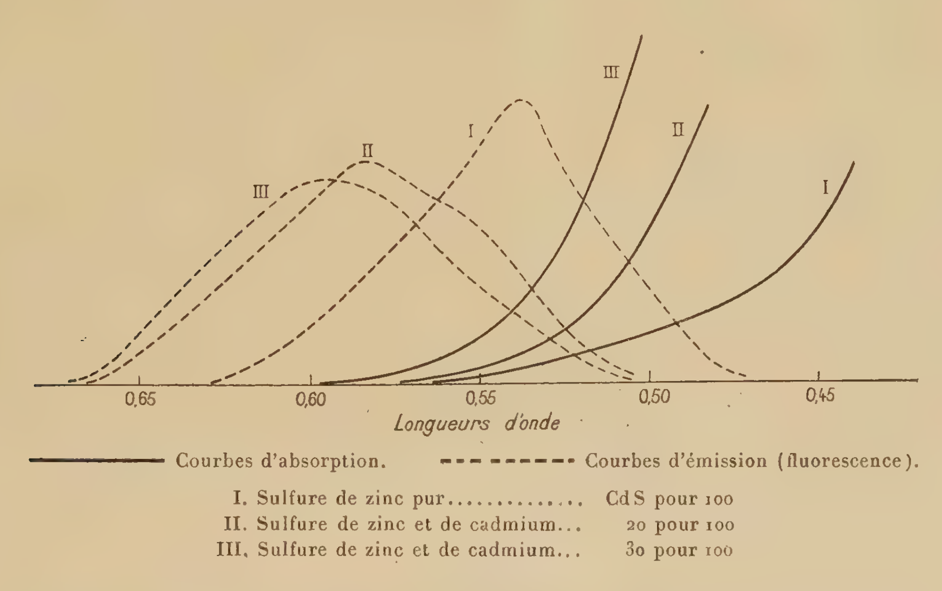
Pour une teneur en sulfure de cadmium de 12 pour 100, la phosphorescence est jaune citron; 20 pour 100, la phosphorescence est orangée; 30 pour 100, la phosphorescence est rouge.

Ces doses fortes montrent que nous n'avons pas affaire à une action phosphorogène du cadmium; ce métal n'a aucun effet aux doses où l'on utilise les phosphorogènes, c'est-à-dire à l'état de traces ou en quantité au plus égale à 1 pour 100; mais à fortes doses, la modification du milieu diluant influe sur l'émission du phosphorogène de la wurtzite (cuivre).

Nous pouvons expliquer ce fait en remarquant que les milieux diluants

jusqu'à présent choisis parmi les corps transparents laissaient au phosphorogène la possibilité d'émettre de la lumière dans une zone étendue du spectre; le sulfure de cadmium est un composé coloré, rouge orangé, transparent pour une partie de la lumière visible et devenant très absorbant pour les radiations réfrangibles à partir du violet. Sa présence réduit donc proportionnellement le champ où l'émission du phosphorogène pourra se produire sans absorption. Nous lions donc ainsi l'émission possible à l'absorption du milieu diluant.

Nous représentons sur la figure ci-dessous l'émission et l'absorption correspondantes pour trois sulfures de notre préparation.



——— Courbes d'absorption. - - - - - - - Courbes d'émission (fluorescence).

I. Sulfure de zinc pur............. CdS pour 100
II. Sulfure de zinc et de cadmium... 20 pour 100
III. Sulfure de zinc et de cadmium... 30 pour 100

Nous voyons que l'addition de quantités croissantes de sulfure de cadmium a augmenté l'absorption des rayons les plus réfrangibles du spectre.

La zone d'excitabilité, c'est-à-dire la région du spectre où est provoquée la phosphorescence et qui, plus encore que l'émission, est liée d'une façon intime à l'absorption, suit ce déplacement. Nous arrivons ainsi, tout en observant la loi de Stokes, à obtenir des sulfures de zinc et de cadmium à phosphorescence rouge absorbant la lumière verte et excités par cette lumière.

Ces nouveaux produits à base de zinc et de cadmium peuvent donc s'insoler à la lumière artificielle pauvre en rayons actiniques.

De l'ensemble de nos recherches, nous pouvons conclure que la substitution partielle du sulfure de cadmium au sulfure de zinc a pour résultats :

1° De faciliter la production d'une phosphorescence durable;

2° D'obtenir une intéressante variation dans les teintes de la phosphorescence qui conserve une belle luminosité;

3° De donner des sulfures phosphorescents plus faciles à insoler à la lumière.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption de l'hyposulfite de sodium par les papiers photographiques.* Note [1] de M. ANDRÉ CHARRIOU, transmise par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note précédente [2] nous avons déterminé les lois suivantes :

1° Un corps entraîné par un précipité peut être déplacé sur ce précipité par un corps de même fonction mais possédant une valence plus élevée.

2° Un corps entraîné ne peut pas être déplacé par un corps possédant une valence moins élevée.

3° Dans le cas de deux corps possédant la même valence, le corps le moins concentré est déplacé par le corps le plus concentré.

Nous avons donc pensé que si la difficulté rencontrée dans l'élimination de l'hyposulfite de sodium des papiers photographiques, par lavages à l'eau, tenait à un phénomène d'absorption de l'hyposulfite par les papiers, il serait possible, au lieu d'éliminer par lavages l'hyposulfite absorbé, de le déplacer par un autre corps; et en choisissant un corps n'altérant pas à la longue le papier, les difficultés du lavage seraient ainsi supprimées.

1. EXISTENCE DU PHÉNOMÈNE D'ABSORPTION. — Nous avons d'abord vérifié l'existence de l'absorption de l'hyposulfite de soude par les papiers photographiques.

Des papiers au gélatino-bromure d'argent format 9×12 étaient débarrassés des sels d'argent par un traitement pendant une heure par une solution d'hyposulfite de sodium à 20 pour 100, puis lavés pendant 12 heures, séchés et pesés.

Les papiers étaient ensuite plongés pendant une heure dans un bain contenant 100^{cm^3} d'une solution d'hyposulfite de sodium à 20 pour 100, puis lavés de diverses façons.

Après le dernier lavage les papiers étaient rapidement essorés entre deux feuilles de papier buvard et pesés à nouveau. Nous connaissions ainsi le poids de solution imbibant le papier. Nous dosions ensuite par une solution

(1) Séance du 20 août 1923.

(2) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1890.

d'iode l'hyposulfite dans la dernière eau de lavage, ainsi que l'hyposulfite restant dans le papier.

Nous pouvions ainsi comparer la concentration de l'hyposulfite dans la dernière eau de lavage avec la concentration de l'hyposulfite restant dans le papier après ce dernier lavage.

Mode du lavage.	Poids de solution imbibant le papier.	Poids d'hyposulfite dans 100$^{cm^3}$ de la dernière eau de lavage.	Poids d'hyposulfite correspondant au poids de solution imbibant le papier.	Poids d'hyposulfite restant dans le papier.
	g	g	g	g
I..........	1,14	0,0021	0,000024	0,0025
II..........	1,13	0,0024	0,000027	0,0019
III..........	1,242	0,00046	0,0000057	0,0016
IV..........	1,28	0,0003	0,0000038	0,0011

I. Lavage à deux reprises dans 200$^{cm^3}$ d'eau pendant 15 minutes chaque fois. — II. Lavage à deux reprises dans 200$^{cm^3}$ d'eau : la première fois pendant 15 minutes; la deuxième fois pendant 24 heures. — III. Lavage à trois reprises dans 200$^{cm^3}$ d'eau pendant 15 minutes chaque fois. — IV. Lavage à quatre reprises dans 200$^{cm^3}$ d'eau pendant 15 minutes chaque fois.

Même après 24 heures, *la concentration de l'hyposulfite dans le papier est toujours très supérieure à la concentration de l'hyposulfite dans l'eau;* il est impossible d'enlever par des lavages tout l'hyposulfite contenu dans le papier; *c'est donc bien un phénomène d'absorption.*

2. Déplacement de l'hyposulfite de sodium par d'autres sels. — Nous avons cherché à déplacer l'hyposulfite de sodium, absorbé par les papiers, par des sels de même fonction et possédant une valence au moins égale à celle de l'hyposulfite.

1° *Action du bicarbonate de sodium.* — Les papiers traités pendant une heure dans un bain d'hyposulfite de sodium à 20 pour 100 étaient égouttés puis lavés pendant 10 minutes dans 200$^{cm^3}$ d'eau. Les papiers étaient ensuite plongés dans un nombre variable de bains successifs, contenant une solution de bicarbonate de sodium à 5 pour 100, pendant 15 minutes chaque fois.

A la sortie du dernier bain de bicarbonate, les papiers étaient rapidement essorés entre deux feuilles de papier buvard. Le bicarbonate de sodium s'étant substitué dans le papier à la place de l'hyposulfite, nous soumettions les papiers à un courant de gaz carbonique de façon à éviter de se trouver en présence de petites traces de carbonate de soude qui agit sur l'iode et aurait ainsi rendu impossible le dosage de l'hyposulfite restant dans le papier.

Nombre de traitements successifs par des solutions de bicarbonate de sodium à 5 pour 100.	Poids d'hyposulfite de sodium restant dans le papier après les traitements au bicarbonate de sodium.
	g
1	0,0009
2	0,0005
3	0,00035
4	traces négligeables

2° *Action du bicarbonate d'ammonium.* — Le traitement des papiers par des solutions de bicarbonate d'ammonium à 5 pour 100 a donné des résultats analogues à ceux donnés par le bicarbonate de sodium.

L'élimination de l'hyposulfite de sodium des papiers photographiques est donc beaucoup plus rapide et complète par lavage avec des solutions de bicarbonate de sodium ou d'ammonium que par lavages à l'eau.

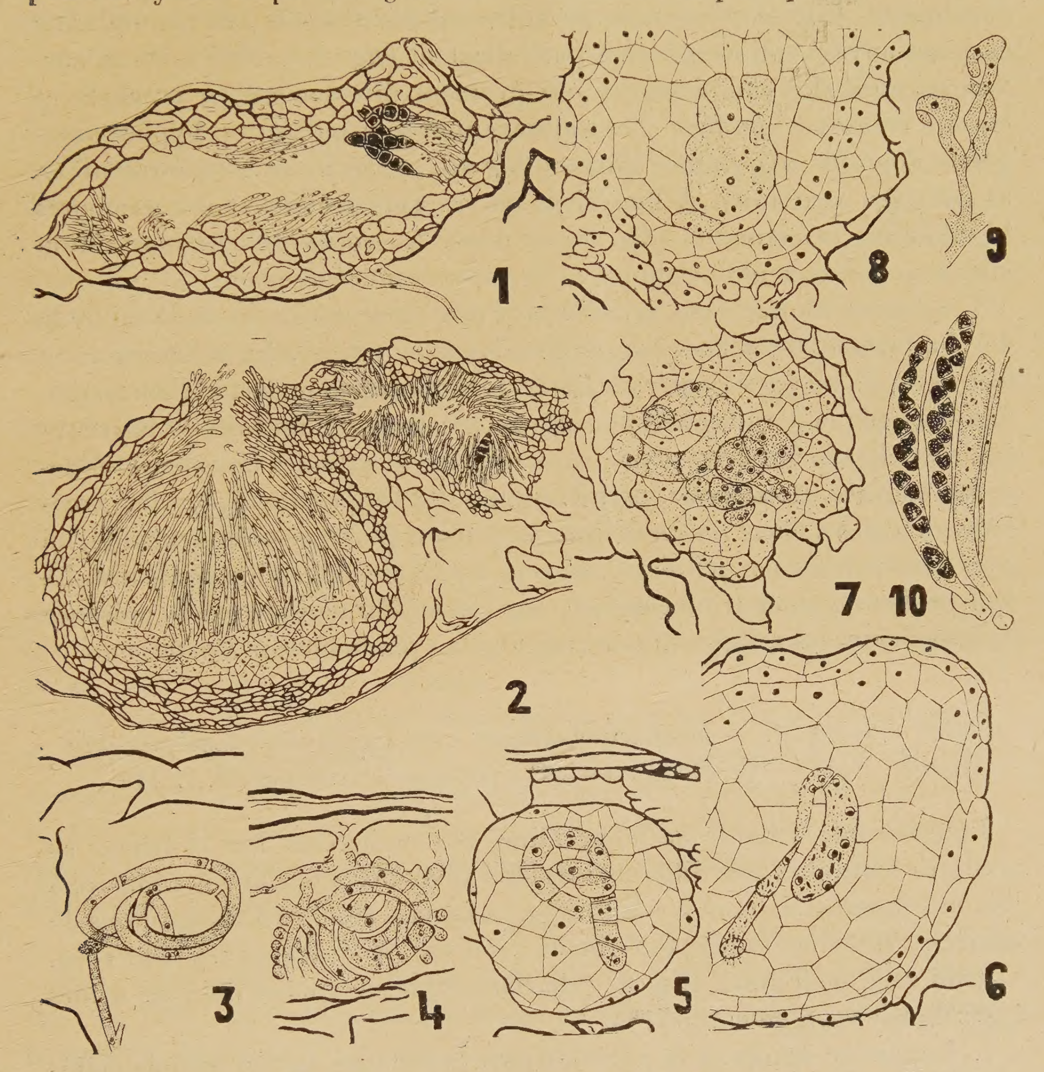
Les carbonates et phosphates alcalins déplacent aussi l'hyposulfite, mais la difficulté du dosage de petites quantités d'hyposulfite en présence de ces corps ne nous a pas permis de faire des mesures précises.

MYCOLOGIE. — *Le développement du* Hendersonia foliorum *Fuck.* Note [1] de MM. **Ch. Killian** et **V. Likhité**, transmise par M. Ch. Flahault.

Les feuilles du *Salix Capraea* L. sont fréquemment infectées par le *Hendersonia foliorum* Fuck., champignon parasite classé provisoirement parmi les *Fungi imperfecti.* La maladie se trahit par la présence de taches dont la teinte brune tranche sur le fond jaune de la feuille infectée. Ces plages sont entièrement remplies d'un mycélium qui, à l'intérieur des cellules épidermiques, se masse en bourrelets plectenchymateux. Ceux-ci s'agrandissent rapidement pendant leur maturation et brisent finalement les parois cellulaires de l'hôte. Ils renferment à ce moment une cavité centrale tapissée de nombreux filaments et délimitée vers l'extérieur par une épaisse coque brune. Cette cavité se remplit peu à peu de conidies quadricellulaires (14-16 sur 4-6 μ) (*fig.* 1, $\times$ 330) qui sont disséminées ensuite par la déhiscence de la coque. Les conidies sont remplacées, à leur tour, par les ascospores développées à l'intérieur de périthèces. L'existence de ces derniers, dans le cycle évolutif du *Hendersonia*, demeurait inconnue jusqu'à présent. Nos études en démontrent la connexion avec les conidiophores (*fig.* 2, $\times$ 120). N'importe quelle cellule de leur coque peut en effet engendrer un périthèce : on voit ainsi, dans la figure 1, à droite, se détacher un filament spécial à protoplasme plus dense. Cette hyphe ayant pénétré dans le tissu palissa-

(1) Séance du 30 juillet 1923.

dique s'enroule en spirale (*fig.* 3, × 675); puis la spirale se métamorphise en pelote. Une coupe longitudinale (*fig.* 4, × 675) nous en démontre la structure : les cellules centrales se distinguent des éléments périphériques plectenchymateux par leur grandeur et la densité du protoplasme.



Les unes, toujours disposées en spirale, se détachent des autres et évoluent en ascogone; celles-ci constituent la coque. L'ascogone, par son allongement rapide, décrit des lacets secondaires très typiques. Il se cloisonne en une série de cellules mononucléées et plusieurs cellules binucléées terminales. L'évolution de ces éléments est différente : Parmi les cellules binucléées l'ultime s'élargit plus que ses voisines, tout en augmentant le nombre

de ses noyaux (*fig.* 6, × 675). Les autres, au contraire, s'allongent et disparaissent finalement. Puis, par un nouveau cloisonnement, la cellule terminale se divise en 4 éléments (*fig.* 7, × 675). Parmi ses cellules filles qui renferment de 4 à 8 noyaux chacune, la dernière seule continue à se développer. Elle se dilate considérablement aux frais de son protoplasme et de ses noyaux qui dégénèrent partiellement (*fig.* 8, × 675). De sa surface naissent des excroissances qui évoluent directement en crochets et ensuite en asques; ou bien elles s'allongent et se ramifient en hyphes ascogènes dont les extrémités élargies (*fig.* 9, × 575) se transforment en asques (*fig.* 2, × 120). A l'intérieur de ces asques naissent des ascopores bicellulaires et arrondies (*fig.* 10, × 450). Au cours de leur maturation elles se recloisonnent et s'allongent en s'incurvant légèrement.

L'ascogone du *Hendersonia foliorum* Fuck. dont nous venons de suivre le développement est d'un type particulièrement évolué. La différenciation très nette d'une partie antérieure stérile et d'une partie postérieure fertile, dans laquelle la dernière cellule seule est ascogène, en fournissent la preuve évidente. Par le fait cette plante se range dans la série des *Cudonia*, *Melanospora*, *Lachnea* et *Ascobolus*, parmi lesquels il se rapproche le plus de l'*Ascobolus furfureus*. Chez les deux espèces il n'y a plus trace de sexualité, ni sous forme de fusion cellulaire, ni sous forme de migration nucléaire. Le seul vestige qu'on en trouve encore chez l'*Ascobolus* indiqué par la présence de pores entre les cellules subterminales, s'est perdu chez le *Hendersonia*.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Relations chimiques entre les matières humiques et la houille.* Note [1] de M. **Maurice Piettre**, présentée par M. Lindet.

Poursuivant, à l'aide de la pyridine, nos recherches sur la teneur en matières humiques des différents résidus végétaux, nous avons comparé à l'humus superficiel du sol et à la tourbe, un certain nombre d'échantillons de charbon : Brésilien (14,4 pour 100 de cendres), Américain (7,9 pour 100), Cardiff (2,9 pour 100), Elsecar (charbon anglais employé dans les usines à gaz de Rio (0,9 pour 100) [2].

I. Lorsqu'on épuise, à la pyridine pure bouillante, la très grande majorité des houilles, on isole, par une véritable analyse immédiate, plusieurs groupes de substances se rapprochant de l'humus lui-même, ou des matières organiques qui l'accompagnent, dans le sol, ou dans les résidus végétaux.

---

[1] Séance du 20 août 1923.

[2] Maurice Piettre, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1329, et t. 177, 1923, p. 139.

20^g de charbon très finement pulvérisé sont épuisés à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, avec de la pyridine, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus; on pulvérise le charbon et renouvelle la pyridine à plusieurs reprises.

L'EXTRAIT PYRIDIQUE est débarrassé, par distillation, de la plus grande partie de pyridine, puis complètement séché à 110°-115°. Le résidu est alors épuisé à fond, par un mélange à parties égales d'éther et d'alcool qui le scinde en deux fractions : l'une insoluble, noire, rappelant l'humus; l'autre soluble, résineuse, de coloration blonde.

L'EXTRAIT ALCOOLIQUE ÉTHÉRÉ à son tour, une fois séché, peut être séparé en deux nouvelles fractions à l'aide de solutions alcalines étendues; il passe en liqueur aqueuse des substances organiques à fonction acide qui, après neutralisation, sont enlevées à l'éther, et il reste insoluble un résidu ocre ou brunâtre représentant les goudrons du charbon.

Examinons séparément, en quelques lignes, ces diverses fractions :

α. *La matière noire* à reflets brillants, isolée de l'extrait pyridique, est pratiquement insoluble dans les alcalis. Dans certains cas seulement une longue ébullition, en liqueur alcaline concentrée, peut en dissoudre des traces. Elle est soluble dans la pyridine à froid. Teneur en azote supérieure à celle du charbon dont elle provient : 2,50 pour 100 (Brésilien à 1,68 pour 100 d'azote), 2,48 (Américain à 1,86), 2,25 (Elsecare à 1,66). Cette substance se rapproche donc de l'humus peu azoté, de la tourbe par exemple (3,60 pour 100), qui cependant semble moins condensé, moins polymérisé, puisqu'il est soluble dans les alcalis.

β. *Les substances extraites à l'alcool-éther* et solubles dans les alcalis appartiennent au même groupe que celles qui accompagnent les matières humiques. Ce sont des mélanges complexes de substances grasses à fonction acide (exigeant de 2,80 à 5,85 pour 100 de Na), solubles dans l'alcool, dans l'éther, fondant à température peu élevée, brûlant sur la lame de platine comme les corps gras, etc.

γ. *Le résidu ocre ou brunâtre*, insoluble dans les alcalis étendus, prend l'aspect d'une poix molle à chaud. Il donne à la distillation de petites quantités de NH^3, des huiles lourdes en abondance et un résidu noir qui brûle comme les goudrons.

Appliqué au charbon de Cardiff, ce traitement n'a donné que des résultats insignifiants, conduisant à penser que le Cardiff est le type le plus parfait des charbons, celui dans lequel les transformations chimiques et physiques ont été les plus complètes.

Voici les résultats obtenus avec les trois autres charbons :

	Brésilien.	Américain.	Elsecare.
Matière noire	26,42	12,70	14,64
Extrait par l'alcool-éther	0,27	0,33	0,36
Résidu ocre ou brunâtre	0,49	0,62	0,71

II. Il faut donc partir du Cardiff, comme matière première, si l'on veut remonter synthétiquement à l'humus. Nous avons réalisé une série d'expériences dans ce sens, en utilisant la nitration ménagée, suivie de réduction.

A 100^{g} de Cardiff bien pulvérisé, on ajoute lentement 500^{cm^3} à 600^{cm^3} de NO^3H, de densité voisine de 1,40, et très énergiquement refroidi. On laisse réchauffer doucement, on porte aux environs de 70° et on abandonne trois à quatre jours, en agitant fréquemment. L'acide est alors décanté, on lave à plusieurs reprises par l'eau distillée jusqu'à très faible acidité, on essore et on sèche à 105°-110°. On obtient ainsi de 125^{g} à 130^{g} d'un produit nitré, déflagrant vivement à la chaleur, contenant en moyenne 4,60 pour 100 d'azote (Kjelhdal).

La réduction est obtenue de préférence en milieu alcalin, amalgame de sodium ou poudre métallique (Zn et Fe). On dissout 20^{g} de produit nitré dans 700^{cm^3} à 800^{cm^3} d'eau contenant 20^{cm^3} à 25^{cm^3} de lessive concentrée de potasse, et on laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment jusqu'à réduction complète.

Le produit est une belle matière d'un noir brillant, à cassures conchoïdales. Parfois à la sortie de l'étuve à 105°-110°, on le voit se fragmenter en petites particules qui bombardent activement les parois du cristallisoir. Il contient en moyenne 4,45 pour 100 d'azote, comme l'humus (4,65 pour 100), dont il possède les principales propriétés : soluble même à froid, dans les carbonates alcalins et les alcalis étendus, il est précipité par les acides en gros flocons brunâtres; les alcalis en excès, les sels neutres en liqueurs concentrées précipitent abondamment ses solutions alcalines; il est très soluble dans la pyridine ainsi d'ailleurs que le produit nitré. La nitration et la réduction, effectuées sur les autres types de charbon, après élimination des parties solubles dans la pyridine, donnent des résultats nettement inférieurs et des produits de couleur ocre.

Conclusions. — Ces faits montrent qu'il est difficile de ne pas admettre une commune origine entre l'humus, la tourbe et la houille, puisque nous avons pu, en partant du charbon de Cardiff, obtenir un produit qui présente avec l'humus les plus grandes analogies.

La séance est levée à $15^{h}10^{m}$.

A. Lx.